T.59 Thermodynamisches Gleichgewicht einer Blase (F 2018.T.1)

(a) In dieser Teilaufgabe ist V konstant! (In der Angabe soll es vermutlich heißen: "..., wobei $C_{V,A}$ die Wärmekapazität bei konstant gehaltenen Werten von V und A ist.") Wir haben daher nur zwei unabhängige Variable, etwa (S, A) oder (T, A) oder... Mit $\mathrm{d}V = 0$ (also $\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S + \gamma\mathrm{d}A$) gilt die Maxwell-Relation

$$\left(\frac{\partial T}{\partial A}\right)_S = \frac{\partial^2 U}{\partial S\,\partial A} = \left(\frac{\partial \gamma}{\partial S}\right)_A.$$

Da $\gamma = \gamma(T) = \alpha\big(1 - \frac{T}{T_c}\big)$ eine reine Temperaturfunktion ist, so folgt weiterhin

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial S}\right)_A = \frac{\mathrm{d}\gamma}{\mathrm{d}T}\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_A = \frac{\mathrm{d}\gamma}{\mathrm{d}T}\,\frac{1}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_A}.$$

Dies vergleichen wir mit (die Bedingung $V = \text{const}$ wird nicht angeschrieben)

$$C_A = \lim_{\delta T\to 0}\frac{\delta Q}{\delta T}\bigg|_A = \lim_{\delta T\to 0}\frac{\delta U}{\delta T}\bigg|_A = \lim_{\delta T\to 0}\frac{T\delta S}{\delta T}\bigg|_A = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_A,$$

Kombination dieser drei Resultate ergibt die Behauptung,

$$\left(\frac{\partial T}{\partial A}\right)_S = \frac{T}{C_A}\,\frac{\mathrm{d}\gamma}{\mathrm{d}T}.$$

(b) Mit $\frac{\mathrm{d}\gamma}{\mathrm{d}T} = -\frac{\alpha}{T_c}$ wird das Ergebnis von (a) eine gewöhnliche DGl,

$$T'(A) = -\frac{\alpha}{C_A T_c}\,T(A) \qquad \Rightarrow \qquad T(A) = T_0\,\mathrm{e}^{-\alpha(A - A_0)/C_A T_c}.$$

(c) Es handelt sich um ein isoliertes System. Daher gelten:

$$U_{\text{ges}} = \text{const}, \qquad S_{\text{ges}} = \text{max}.$$

(d) Da die Entropie im Gleichgewicht ein Maximum annimmt, so folgt für die Gleichgewichtswerte von T, T_a, p und p_a die Bedingung

$$\begin{aligned} 0 = \mathrm{d}S_{\text{ges}} &\equiv \mathrm{d}S + \mathrm{d}S_a \\ &= \frac{1}{T}\,\mathrm{d}U + \frac{p}{T}\,\mathrm{d}V - \frac{\gamma}{T}\,\mathrm{d}A + \frac{1}{T_a}\,\mathrm{d}U_a + \frac{p_a}{T_a}\,\mathrm{d}V_a. \end{aligned}$$

Nach Voraussetzung zu Teil (c) und Teil (d) gilt $U_{\text{ges}} = \text{const}$ und $V_{\text{ges}} = \text{const}$,

$$\mathrm{d}U_a = -\mathrm{d}U, \qquad \mathrm{d}V_a = -\mathrm{d}V.$$

Weiterhin gilt für eine kugelförmige Blase

$$\mathrm{d}A = \mathrm{d}(4\pi R^2) = 8\pi R\,\mathrm{d}R, \qquad \mathrm{d}V = \mathrm{d}(\tfrac{4\pi}{3}R^3) = 4\pi R^2\,\mathrm{d}R.$$

Damit erhalten wir schließlich die Bedingung

$$0 = \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_a}\right)\mathrm{d}U + 4\pi R^2\left(\frac{p}{T} - \frac{2}{R}\,\frac{\gamma}{T} - \frac{p_a}{T_a}\right)\mathrm{d}R.$$

Da hier $\mathrm{d}U$ und $\mathrm{d}R$ unabhängig voneinander variieren dürfen, so folgt $T_a = T$ und somit die **Young-Laplace-Gleichung**,

$$\Delta p \equiv p - p_a = \frac{2\gamma}{R}.$$

T.60 Idealisierter Otto-Kreisprozeß (F 2018.T.2)

(a) Im SV-Diagramm stellt dieser Prozeß ein **Rechteck** dar.
Bem.: Entlang jeder Seite gilt entweder $\mathrm{d}Q = T\mathrm{d}S = 0$ oder $\mathrm{d}W = -P\mathrm{d}V = 0$.

(b) Mit $TV^\gamma = \text{const}$ folgt

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^\gamma \equiv \left(\frac{V_4}{V_3}\right)^\gamma = \frac{T_3}{T_4} =: x.$$

Die vom Gas bei den Schritten $i \to j$ aufgenommenen Wärmemengen Q_{ij} sind

$$Q_{12} = Q_{34} = 0 \quad \text{(Adiabaten !)},$$

sowie, da bei isochoren Schritten keine Arbeit verrichtet wird,

$$\begin{aligned} Q_{23} &= U(T_3) - U(T_2) = C_V(T_3 - T_2) < 0, \\ Q_{41} &= U(T_1) - U(T_4) = C_V(T_1 - T_4) > 0. \end{aligned}$$

$2 \to 3$: Wärmeentzug aus dem Gas. $4 \to 1$: Wärmezufuhr an das Gas.

(c) Die bei den Adiabaten $i \to j$ vom Gas **verrichteten** Arbeiten $-W_{ij}$ sind

$$\begin{aligned} -W_{12} &= -\big[U(T_2) - U(T_1)\big] = C_V(T_1 - T_2) > 0, \\ -W_{34} &= -\big[U(T_4) - U(T_3)\big] = C_V(T_3 - T_4) < 0. \end{aligned}$$

Folglich beträgt der Wirkungsgrad (wir benutzen $T_2 = xT_1$ und $T_3 = xT_4$)

$$\eta = \frac{(-W_{12}) + (-W_{34})}{Q_{41}} = \frac{(T_1 - T_4) - (T_2 - T_3)}{T_1 - T_4} = 1 - x.$$

Mit $x = \frac{T_3}{T_4}$ gilt also

$$\eta = 1 - \frac{T_3}{T_4} < 1 - \frac{T_3}{T_1} = \eta_\mathrm{C},$$

da $T_3 < T_4 < T_1$. (Skizze in der Angabe!)

(d) • Nach einem vollen Umlauf hat die Entropie des Gases wieder den gleichen Wert, da sie eine Zustandsgröße des Gases ist, das in seinen Ausgangszustand zurückkehrt.
• Die Entropie des Gesamtsystems hat zugenommen, da der Prozeß irreversibel ist: Der Wärmeaustausch zwischen Gas und Umgebung erfolgt (anders als beim Carnot-Prozeß) stets über ein endliches Temperaturgefälle ($T_1 - T_\text{gas} \neq 0$ bzw. $T_\text{gas} - T_3 \neq 0$).
• Beim Schritt $2 \to 3$ beträgt die Entropieänderung in Gas bzw. Reservoir

$$\begin{aligned} \Delta S_\text{gas} &= S_3 - S_2 = \int_{(2)}^{(3)} \frac{\mathrm{d}Q}{T} = \int_{(2)}^{(3)} \frac{\mathrm{d}U}{T} = \int_{T_2}^{T_3} \frac{C_V\,\mathrm{d}T}{T} = C_V \ln\frac{T_3}{T_2} < 0, \\ \Delta S_\text{res} &= \frac{-Q_{23}}{T_3} = C_V\,\frac{T_2 - T_3}{T_3} > 0. \end{aligned}$$

Mit der Abkürzung $t = \frac{T_2}{T_3} > 1$ (wobei $\ln\frac{T_3}{T_2} = -\ln t$) gilt also

$$\Delta S_\text{res} + \Delta S_\text{gas} = C_V\Big[(t-1) - \ln t\Big] > 0.$$

T.61 Entropie des van der Waals-Gases (H 2018.T.1)

(a) Die gegebene Maxwellrelation erhält man aus

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \frac{\partial}{\partial v}\left[-\frac{\partial f(T,v)}{\partial T}\right] \equiv \frac{\partial}{\partial T}\left[-\frac{\partial f(T,v)}{\partial v}\right] = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v .$$

(b) In den Variablen (T,v) lautet das Wärmedifferential

$$\mathrm{d}q = T\mathrm{d}s = T\left[\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T \mathrm{d}v\right].$$

Daher gilt

$$c_v \equiv \lim_{\Delta T\to 0} \frac{\Delta q}{\Delta T}\bigg|_v = T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v .$$

Also

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T = T\frac{\partial^2 s(T,v)}{\partial T\partial v} = T\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = T\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v .$$

Dies verschwindet beim VdW-Gas,

$$p(T,v) = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \qquad \Rightarrow \qquad \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{v-b}: \qquad \left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T = 0.$$

(c) Wir wissen

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v = \frac{c_v}{T}, \qquad \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{v-b}.$$

Integration ergibt

$$\begin{aligned} s(T,v) &= s_0 + \int_{T_0}^{T} \mathrm{d}T' \frac{c_v}{T'} + \int_{v_0}^{v} \mathrm{d}v' \frac{R}{v'-b} \\ &= s_0 + c_v \ln\frac{T}{T_0} + R\ln\frac{v-b}{v_0-b}. \end{aligned}$$

(d) Wir setzen $T = \frac{1}{R}(p+\frac{a}{v^2})(v-b) \equiv T(p,v)$ und $T_0 = T(p_0,v_0)$ in $s(T,v)$ ein,

$$\begin{aligned} s(p,v) &= s_0 + c_v \ln\frac{\left(p+\frac{a}{v^2}\right)(v-b)}{\left(p_0+\frac{a}{v_0^2}\right)(v_0-b)} + R\ln\frac{v-b}{v_0-b} \\ &= s_0 + c_v \ln\frac{p+\frac{a}{v^2}}{p_0+\frac{a}{v_0^2}} + (R+c_v)\ln\frac{v-b}{v_0-b}, \end{aligned}$$

und erhalten die (p,v)-Relation der Adiabaten-Gleichung $s(p,v) = s_1 = \text{const}$,

$$\left(p+\frac{a}{v^2}\right)(v-b)^{1+\frac{R}{c_v}} = \left(p_0+\frac{a}{v_0^2}\right)(v_0-b)^{1+\frac{R}{c_v}}\, \mathrm{e}^{(s_1-s_0)/c_v}. \tag{1}$$

Es empfiehlt sich, dieses Ergebnis mit dem idealen Gas zu vergleichen:

Im Grenzfall des **idealen Gases** ($a = b = 0$, $c_v = \frac{f}{2}R$, also $1 + \frac{R}{c_v} = 1 + \frac{2}{f} \equiv \kappa$) wird aus Gl. (1) die bekannte **Poisson-Relation**,

$$p\,v^\kappa \;=\; p_0\,v_0^\kappa\,\mathrm{e}^{(s_1-s_0)/c_v}, \tag{2}$$

für die Adiabate des idealen Gases mit Entropie $s = s_1$ (vgl. Gl. (97) in [thd14.pdf]). Ist s_1 speziell die zu (p_0, v_0) gehörende Entropie, $s_1 = s(p_0, v_0) \equiv s_0$, so ergibt sich

$$p\,v^\kappa \;=\; p_0\,v_0^\kappa.$$

Um andererseits einige Adiabaten des idealen Gases zu verschiedenen Werten $s_1 = s$ der Entropie zu zeichnen (Fig. 1), lösen wir Gl. (2) nach p auf,

$$p_s(v) \;=\; p_0\left(\frac{v_0}{v}\right)^\kappa\,\mathrm{e}^{(s-s_0)/c_v}, \tag{3}$$

wobei s als Scharparameter einer Kurvenschar aufzufassen ist.

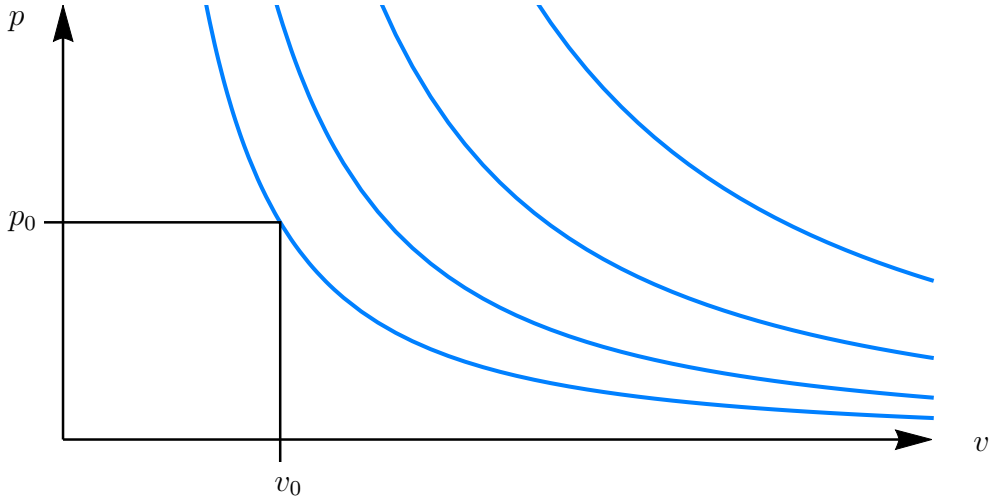

Figure 1: **Blaue Kurven:** Adiabaten des idealen Gases mit $f = 3$ (also $c_v = \frac{3}{2}R$, $\kappa = \frac{5}{3}$), gemäß Gl. (3), zu den Entropien $s = s_0 + \alpha R$ mit (von unten nach oben) $\alpha = 0, 1, 2, 3$.

Wir sehen: Eine Adiabate höherer Entropie verläuft im pv-Diagramm **oberhalb** einer Adiabate niedrigerer Entropie.

Bem.: Auch beim **VdW-Gas** kann man $s(p, v)$ direkt nach p auflösen,

$$p(s,v) \;=\; -\frac{a}{v^2} + \left(p_0 + \frac{a}{v_0^2}\right)\left(\frac{v_0-b}{v-b}\right)^{1+\frac{R}{c_v}}\,\mathrm{e}^{(s-s_0)/c_v}.$$

Betrachten wir wieder s als **Scharparameter**, $p(s, v) = p_s(v)$, so gewinnen wir die Funktionenschar $v \mapsto p_s(v)$ der Adiabaten des VdW-Gases im pv-Diagramm.

T.62 Joule'scher Kreisprozess mit idealem Gas (H 2018.T.2)

(a) Aus dem Wärmedifferential $\mathrm{d}Q = \mathrm{d}U + p\mathrm{d}V$ folgt allgemein

$$C_V = \lim_{\Delta T\to 0} \frac{\Delta Q}{\Delta T}\Big|_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V, \tag{4}$$

$$C_p = \lim_{\Delta T\to 0} \frac{\Delta Q}{\Delta T}\Big|_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \tag{5}$$

Beim idealen Gas ist U eine reine Funktion der Temperatur T,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V = \frac{f}{2}Nk_B. \tag{6}$$

Mit der therm. Zust.-Gl. $pV = Nk_BT$ des idealen Gases folgt also

$$C_p = C_V + Nk_B = \left(\frac{f}{2}+1\right)Nk_B. \tag{7}$$

(b) (i) Mit $\mathrm{d}U = C_V\mathrm{d}T \equiv \frac{f}{2}Nk_B\mathrm{d}T$ und $p = \frac{Nk_BT}{V}$ gilt

$$\mathrm{d}Q = \frac{f}{2}Nk_B\,\mathrm{d}T + \frac{Nk_BT}{V}\,\mathrm{d}V. \tag{8}$$

Die Adiabatenbedingung $\mathrm{d}Q = 0$ liefert also

$$\frac{\mathrm{d}T}{T} = -\frac{2}{f}\frac{\mathrm{d}V}{V} \qquad \Rightarrow \qquad T_{\mathrm{ad}}(V) = T_0\left(\frac{V_0}{V}\right)^{2/f}. \tag{9}$$

(ii) Mit $V = \frac{Nk_BT}{p}$, also $\mathrm{d}V = \frac{Nk_B}{p}\mathrm{d}T - \frac{Nk_BT}{p^2}\mathrm{d}p$ folgt

$$\mathrm{d}Q \equiv \frac{f}{2}Nk_B\mathrm{d}T + p\mathrm{d}V = \left(\frac{f}{2}+1\right)Nk_B\mathrm{d}T - Nk_BT\frac{\mathrm{d}p}{p}. \tag{10}$$

Die Adiabatenbedingung $\mathrm{d}Q = 0$ liefert also

$$\frac{\mathrm{d}T}{T} = \frac{2}{f+2}\frac{\mathrm{d}p}{p} \qquad \Rightarrow \qquad T_{\mathrm{ad}}(p) = T_0\left(\frac{p}{p_0}\right)^{2/(f+2)}. \tag{11}$$

(c) (Skizze !)

(d) Da zwei Abschnitte Adiabaten sind, erfolgt Wärmeaustausch nur auf den Isobaren,

$$Q_{\mathrm{zu}} = C_p\cdot(T_1' - T_1), \qquad Q_{\mathrm{ab}} = C_p\cdot(T_2' - T_2), \tag{12}$$

mit den Temperaturen $T_{1,2}$ an den linken bzw. $T_{1,2}'$ an den rechten Enden der beiden Isobaren $p = p_{1,2}$. Für den Wirkungsgrad folgt

$$\eta_{\mathrm{J}} = \frac{-W}{Q_{\mathrm{zu}}} = \frac{Q_{\mathrm{zu}} - Q_{\mathrm{ab}}}{Q_{\mathrm{zu}}} = 1 - \frac{T_2' - T_2}{T_1' - T_1}. \tag{13}$$

(e) Da sowohl die linken als auch die rechten Endpunkte der Isobaren je auf einer Adiabate liegen, so gilt nach Teil (b)

$$T_2 = T_1\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{2/(f+2)}, \qquad T_2' = T_1'\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{2/(f+2)}, \tag{14}$$

also

$$\eta_{\mathrm{J}} = 1 - \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{2/(f+2)}, \qquad \chi = \frac{2}{f+2}. \tag{15}$$